

カルボン酸誘導体の脱酸素化を促進する複合金属触媒の XANES 解析 XANES Analysis of Multimetallic Catalysts for Hydrodeoxygenation of Esters

水垣 共雄^a, 満留 敬人^a, 山口 渉^a, 平井 雄一郎^b, 中谷 哲^b, 福住 謙亨^b
Tomoo Mizugaki^a, Takato Mitsudome^a, Sho Yamaguchi^a,
Yuichiro Hirai^b, Tetsu Nakatani^b, Noriyuki Fukuzumi^b

^a 大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b 株式会社ダイセル
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

エステルの水素化脱酸素反応に高活性・高選択性を示す Pt-Mo 触媒の開発を行った。ハイドロキシアパタイトを担体として白金とモリブデンを共含浸法により担持した HAP 固定化 Pt-Mo 触媒では、反応の進行とともに Mo 酸化物種は 6 価からおおよそ 4 価へ還元されていることがわかった。一方、触媒活性を示さない酸化マグネシウム担持 Pt-Mo では、Mo 種の還元が進行しないことが XANES 測定から明らかとなった。

キーワード：XANES、モリブデン酸化物、白金ナノ粒子、水素化脱酸素反応

背景と研究目的：

我々の研究グループでは、バイオマス由来化合物の脱酸素化による有用化成品の合成を目的として、高機能固体触媒の開発を行っている [1-4]。酸素含有量の高いバイオマス由来化合物の選択的な脱酸素化は、化石資源の選択酸化による含酸素化合物合成とは逆のアプローチであり、これからの循環型の社会実現に向けた重要な反応と言える。米国エネルギー省はバイオマス由来の有用な化成品原料として TOP15 化合物を提案しており、その中には種々のカルボン酸が含まれている [5]。エーテルは、バルクおよびファインケミカルの重要なクラスとして、溶剤、燃料、香料、医薬品に広く使用されている。特に非対称エーテルの合成には、Williamson 反応や Ullmann 反応が用いられ、大量の塩廃棄物が発生するという問題がある。エステルの脱酸素反応は、天然および合成有機化合物中にエステルが普遍的に存在することから、非対称エーテルを調製するための簡便な方法と考えられている。これまでは、多量の金属廃棄物を排出する LiAlH₄ などの金属水素化物試薬を用いられてきた。また、触媒法では、シランを還元剤とするヒドロシリル化が関心を集めている分野である。これらの反応は、一般に均一系金属錯体触媒を用いるが、シロキサン廃棄物が生成するため、原子効率が低い。そのため、水のみが副生成物となる分子状水素を還元剤とするエステルのエーテルへの触媒的変換が求められてきた。

我々は、Pt-Mo 系触媒を用いて、カルボン酸やラクトンなどのアシル化合物の水素化脱酸素 (HDO) 反応を行ってきた [3, 4]。ハイドロキシアパタイト (HAP) を担体とすると、エステルの脱酸素反応が効率的に進行し、酸化マグネシウム (MgO) を担体とする場合には、反応がほとんど進行しないことがわかっている。そこで本申請課題では、HAP と MgO 固定化 Pt-Mo 触媒において、還元反応前後の触媒の構造、電子状態に関する情報を得るために蛍光法 Mo K 殻 XANES 測定を行った。

実験：

固定化 Pt-Mo 触媒(Pt-Mo/HAP, Pt-Mo/MgO)は、白金塩とモリブデン塩の混合物水溶液を用いた含浸法により調製し、空気中で焼成処理を行った。Mo K 吸収端 Quick XAFS 測定は、Spring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を使用した。XAFS 測定に際して分光結晶には Si(311)を用い、19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法測定を行った。XAFS 測定用の参照用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し透過法にて測定を行った。水素化脱酸素反応はテフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中で、触媒を水溶媒中、水素圧 5 MPa、130 °Cで行った。反応後の触媒はグローブボックス中、アルゴンガス雰囲気下でディスク状に成型・密閉し、不活性ガス雰囲気を保持し

て測定を行った。データ解析は Demeter 0.9.26 を使用した。

結果および考察：

Pt-Mo/HAP 触媒 (fresh: 還元反応前、used: 反応後) とリファレンス化合物の Mo K 殻 XANES 測定を行った結果を Fig.1 に示す。リファレンス化合物である $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (AHM : Mo^{6+} のリファレンス化合物) の Mo K 殻の XANES スペクトルでは、吸収端付近の 19997 eV に特徴的なプリエッジピークが見られる。反応前の触媒である Pt-Mo/HAP fresh では、 Na_2MoO_4 や $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ とよく似たプリエッジピーク (19997 eV 付近) をもつ吸収スペクトルが得られた (Fig.1 (a))。4 価の Mo 酸化物の参照化合物である MoO_2 では、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ に比べて吸収端は低エネルギー側へシフトし、かつプリエッジピークは見られない。 H_2 下での反応後の触媒 (Pt-Mo/HAP used) では、プリエッジピークの強度は弱まるとともに、吸収端エネルギーは MoO_2 (Mo^{4+}) に近い低エネルギー側へシフトした (Fig.1 (a))。一方、HDO 反応が進行しない Pt-Mo/MgO 触媒では、還元反応前後で XANES スペクトルはほとんど変化しないことがわかった (Fig.1 (b))。これらの結果から、触媒反応前の Pt-Mo/HAP (MgO) fresh では、Mo 種は担体上で 6 価の Mo 酸化物として固定化されており、Pt-Mo/HAP は HDO 条件下で、 MoO_2 のような 4 価の Mo 酸化物種に還元されていると考えられる。このとき、 Mo^{6+} 種に由来するショルダーピークがわずかに残っていることから、 Mo^{6+} の配位構造をとりつつ Mo 種の還元が進行した MoO_x が主に存在していると考えられる。一方、Pt-Mo/MgO は本反応条件下で Mo 種の還元が進行しないために、HDO が進行しなかったものと考えられる。

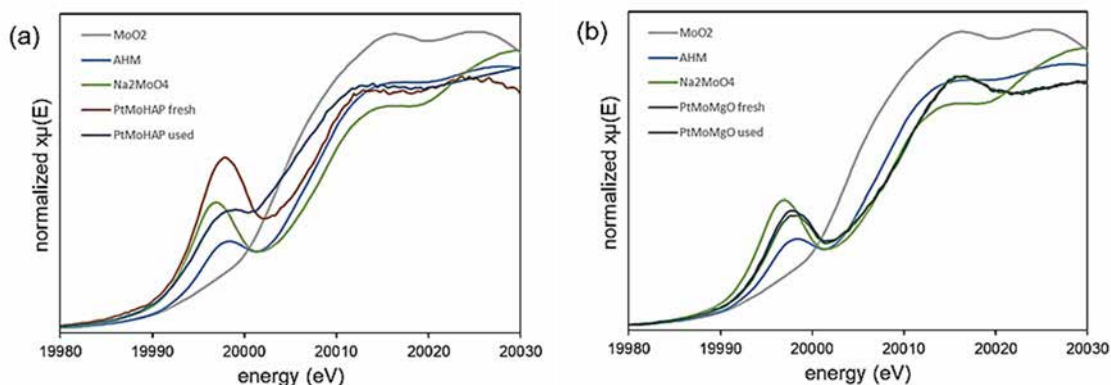


Fig.1 Mo K-edge XANES spectra of (a) Pt-Mo/HAP, (b) Pt-Mo/MgO and reference compounds.

今後の課題：

今回の実験では EXAFS 領域を解析するだけのデータが得られなかった。今後は、EXAFS 領域における還元雰囲気、参加雰囲気での in situ XAFS 測定を行うことで、Mo 種の前処理や失活後の再生処理による局所構造変化と化学状態の変化を明らかにしたい。

参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19**, 1179–1198 (2019).
- [2] T. Mizugaki, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [3] T. Mizugaki, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 682–685 (2016).
- [4] T. Mizugaki, et al., *Green Chem.* **17**, 5136–5139 (2015).
- [5] *Top Value Added Chemicals from Biomass Vol. I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; T. Werpy, G. Petersen, Eds.; U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2004.